

PAT-NO: JP02003114539A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003114539 A  
TITLE: PHOTORESIST REMOVER  
PUBN-DATE: April 18, 2003

## INVENTOR-INFORMATION:

| NAME             | COUNTRY |
|------------------|---------|
| YOKOI, SHIGERU   | N/A     |
| WAKIYA, KAZUMASA | N/A     |

## ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME                    | COUNTRY |
|-------------------------|---------|
| TOKYO OHKA KOGYO CO LTD | N/A     |

2003.4.18  
Oke

APPL-NO: JP2001392290

APPL-DATE: December 25, 2001

PRIORITY-DATA: 2001235884 (August 3, 2001)

INT-CL (IPC): G03F007/42, H01L021/027

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoresist remover excellent in property of preventing corrosion of metal wiring of both Al and Cu, excellent also in power to remove a photoresist film and residue after ashing and causing no precipitation of an anticorrosive.

SOLUTION: The photoresist remover comprises (a) the **salt of hydrofluoric acid** and a **metal ion-free base**, (b) a water-soluble organic solvent, (c) a mercapto-containing anticorrosive and (d) water. When ammonium fluoride is used as the component (a), (e) the **salt of hydrofluoric acid** and a specified quaternary ammonium hydroxide (such as tetramethylammonium hydroxide

or

tetrapropylammonium hydroxide) and/or an alkanolamine may further be added.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-114539  
(P2003-114539A)

(43)公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51)Int.Cl.  
G 0 3 F 7/42  
H 0 1 L 21/027

識別記号

F I  
G 0 3 F 7/42  
H 0 1 L 21/30

テ-マコード(参考)  
2 H 0 9 6  
5 7 2 B 5 F 0 4 6

審査請求 有 請求項の数 6 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-392290(P2001-392290)  
(22)出願日 平成13年12月25日 (2001.12.25)  
(31)優先権主張番号 特願2001-235884(P2001-235884)  
(32)優先日 平成13年8月3日 (2001.8.3)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000220239  
東京応化工業株式会社  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
(72)発明者 横井 滋  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内  
(72)発明者 脇屋 和正  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内  
(74)代理人 100098800  
弁理士 長谷川 洋子  
Fターム(参考) 2H096 AA25 LA03  
5F046 MA02

(54)【発明の名称】 ホトレジスト用剥離液

(57)【要約】

【課題】 A1、Cu両者の金属配線の防食性に優れ、かつホトレジスト膜およびアッシング後の残渣物の剥離性に優れるとともに、防食剤の析出を生じないホトレジスト用剥離液を提供する。

【解決手段】 (a)フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b)水溶性有機溶媒、(c)メルカプト基含有防食剤、および(d)水を含有するホトレジスト用剥離液。(a)成分としてフッ化アンモニウムを用いた場合、さらに(e)フッ化水素酸と、特定の第4級アンモニウム水酸化物(例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、等)および/またはアルカノールアミンとの塩を配合してもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b) 水溶性有機溶媒、(c) メルカプト基含有防食剤、および(d) 水を含有する、ホトレジスト用剥離液。

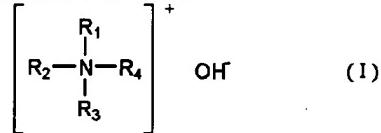
【請求項2】 (a) 成分がフッ化アンモニウムである、請求項1記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項3】 (b) 成分がジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、およびジメチルスルホキシドの中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1または2記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項4】 (c) 成分が、メルカプト基に結合する炭素原子の $\alpha$ 位、 $\beta$ 位の少なくとも一方に、水酸基および/またはカルボキシル基を有する構造の化合物である、請求項1~3のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項5】 (c) 成分が1-チオグリセロール、3-(2-アミノフェニルチオ)-2-ヒドロキシプロピルメルカプタン、3-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-ヒドロキシプロピルメルカプタン、2-メルカプトプロピオン酸、および3-メルカプトプロピオン酸の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1~4のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項6】 (a)~(d) 成分(ただし、(a)成分为フッ化アンモニウムである)に加え、さらに(e)フッ化水素酸と下記一般式(I)



〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、炭素原子数1~4のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す〕で表される第4級アンモニウム水酸化物および/またはアルカノールアミンとの塩を含有する、請求項1~5のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項7】 (a) 成分と(e)成分の配合割合が(a)成分:(e)成分=2:8~8:2(質量比)である、請求項6記載のホトレジスト用剥離液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はホトレジスト用剥離液に関する。さらに詳しくは、AlやCu、さらにはその他の金属配線の防食性に優れるとともに、ホトレジスト膜やアッシング残渣物の剥離性に優れるホトレジスト用剥離液に関する。本発明のホトレジスト用剥離液は、ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子の製造に好適に適用される。

## 【0002】

【従来の技術】ICやLSI等の半導体素子や液晶パネ

ル素子は、シリコンウェーハ等の基板上にCVD蒸着等により形成された導電性金属膜やSiO<sub>2</sub>膜等の絶縁膜上にホトレジストを均一に塗布し、これを選択的に露光、現像処理をしてホトレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして上記CVD蒸着された導電性金属膜や絶縁膜を選択的にエッチングし、微細回路を形成した後、不要のホトレジスト層を剥離液で除去して製造される。かかる不要のホトレジスト層除去には、従来、安全性、剥離性の点から種々の有機系剥離液が用いられていた。

【0003】ここで上記CVD蒸着された金属膜としては、アルミニウム(A1)；アルミニウム-ケイ素(A1-Si)、アルミニウム-銅(A1-Cu)、アルミニウム-ケイ素-銅(A1-Si-Cu)等のアルミニウム合金(A1合金)；チタン(Ti)；チタンナイトライド(TiN)、チタンタングステン(TiW)等のチタン合金(Ti合金)；タンタル(Ta)、窒化タンタル(TaN)、タングステン(W)、窒化タングステン(WN)、銅(Cu)等が用いられ、これらは単層～複数層にて基板上に形成される。特に近年では、A1、A1合金等のA1配線系デバイスと、Cu配線系デバイスの両者が共存する状況にあり、これら両者のデバイスの金属配線腐食防止を1つのホトレジスト用剥離液でもかなうことの要望が高まっている。

【0004】さらに、近年の集積回路の高密度化に伴い、より高密度の微細エッチングが可能なドライエッチングが主流となっている。また、エッチング後の不要なホトレジスト層除去に際し、プラズマアッシングが行われている。これらエッチング、アッシング処理により、パターンの側部や底部等に、変質膜残留物がサイドウォールとして角状となって残存したり、あるいは他成分由来の残渣物が付着して残存する。また、Si系の層間絶縁膜や低誘電率膜を有する基板でパターンを形成した場合、パターンホールの開口部外周にSi系デポジションとして残渣物が形成されることがある。さらに、エッチング時の金属膜を削るときに金属デポジションが発生してしまう。このように種々の残渣物が生じ、これらが完全に除去されないと、半導体製造の歩留まりの低下をきたすなどの問題を生じる。

【0005】特に最近の基板のより一層の高集積化、高密度化においては、エッチング、アッシングの条件もより一層過酷なものとなり、金属配線の防食性、残渣物の剥離性等に対する要求も従来に比べて格段に高いものとなっている。

【0006】このような状況にあって、今日、上記各要求に対応し得るホトレジストやアッシング後の残渣物の剥離液として、アミンを主成分とするものやフッ化水素酸を主成分とするものが用いられている。中でもフッ化水素酸を主成分とするものは、特にアッシング後の残渣物の剥離性に優れる。

【0007】フッ化水素酸を主成分とする剥離液としては、例えば、フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩、水溶性有機溶媒、および水、さらには所望により防食剤を含有し、pHが5~8であるレジスト用剥離液組成物（特開平9-197681号公報）、第4級アンモニウム塩、フッ素化合物、さらには水溶性有機溶媒を含有する半導体装置洗浄剤（特開平7-201794号公報）等が提案されている。

【0008】しかしながら、特開平9-197681号公報のレジスト用剥離液組成物は、剥離性、防食性の点において、A1配線を用いた半導体デバイスに対しては一定の効果を奏するものの、Cu配線を用いたデバイスに対しては、防食性の点において十分に満足し得る効果を得るまで至っていない。

【0009】また特開平7-201794号公報の洗浄剤では、第4級アンモニウム塩としてテトラメチルアンモニウムギ酸塩、トリメチル（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム塩を用いた例が示されているが、これらを用いたところ、Cu配線の腐食はある程度軽減できるものの、Cu系の金属デポジション（残渣物）の剥離性が十分でないという不具合がある。

【0010】Cu配線の腐食を抑止するために含硫黄系の腐食防止剤を配合した洗浄液も提案されている（特開2000-273663号公報）が、該公報に記載の洗浄液を用いた場合においても、Cu系の金属デポジション（残渣物）の剥離性については十分でない。

【0011】このように、従来のホトレジスト用剥離液では剥離性と金属腐食防止の両者をともに十分に満足し得るまでには至っていない。その理由として、ホトレジスト用剥離液においては、剥離性能と腐食抑止性能にはトレードオフの関係があり、一方を重視すれば他方の性能を犠牲にせざるを得なくなるという問題が挙げられる。特に現在の超微細化プロセスにおいては、ホトレジスト膜およびアッシング後の残渣物の剥離性を従来にもまして十分に高める必要があり、そのため金属配線のより一層高い腐食防止効果が求められている。ことに最近では、A1配線（A1、A1合金など、A1を主成分とする金属配線）を用いたものと、Cu配線（Cuを主成分とする金属配線）を用いたものの2種類のデバイスがあり、これら両者のデバイスに対する腐食防止を1つの剥離液でまかなえることに加え、さらにデバイス上に存在する他の金属に対しても効果的に腐食を防止するという要求も加わり、ホトレジストおよびアッシング後残渣物の剥離効果、金属配線の腐食防止においてより一層の向上が望まれている。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、最近の微細化、多層化した半導体、液晶表示素子の形成に用いるホトリソグラフィー技術において、A1およびCu配線、あるいはその他の金

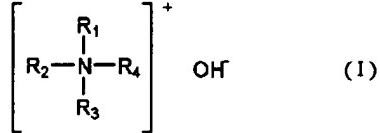
属のいずれに対しても腐食を発生せず、かつ、ホトレジスト膜およびアッシング後の残渣膜の剥離性に優れたホトレジスト用剥離液を提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明は、（a）フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、（b）水溶性有機溶媒、（c）メルカプト基含有防食剤、および（d）水を含有するホトレジスト用剥離液に関する。

10 【0014】また本発明は、上記（a）～（d）成分（ただし、（a）成分がフッ化アンモニウムである）に加え、さらに（e）フッ化水素酸と下記一般式（I）

#### 【0015】



20 【0016】〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、炭素原子数1~4のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す〕で表される第4級アンモニウム水酸化物および／またはアルカノールアミンとの塩を含有するホトレジスト用剥離液に関する。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【0018】本発明において（a）成分は、フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩である。ここで、金属イオンを含まない塩基としては、ヒドロキシルアミン類、第1級、第2級または第3級の脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミン等の有機アミン類、アンモニア水、低級アルキル第4級アンモニウム水酸化物等が好ましく用いられる。

30 【0019】ヒドロキシルアミン類としては、具体的にはヒドロキシルアミン（NH<sub>2</sub>OH）、N-メチルヒドロキシルアミン、N, N-ジメチルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン等が例示される。

【0020】第1級脂肪族アミンとしては、具体的にはモノエタノールアミン、エチレンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール等が例示される。

40 【0021】第2級脂肪族アミンとしては、具体的にはジエタノールアミン、N-メチルアミノエタノール、ジプロピルアミン、2-エチルアミノエタノール等が例示される。

【0022】第3級脂肪族アミンとしては、具体的にはジメチルアミノエタノール、エチルジエタノールアミン等が例示される。

【0023】脂環式アミンとしては、具体的にはシクロヘキシリルアミン、ジシクロヘキシリルアミン等が例示される。

【0024】芳香族アミンとしては、具体的にはベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン等が例示される。

【0025】複素環式アミンとしては、具体的にはピロール、ピロリジン、ピロリドン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、オキサゾール、チアゾール等が例示される。

【0026】低級アルキル第4級アンモニウム水酸化物としては、具体的にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(=TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロビルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリプロビルアンモニウムヒドロキシド、(1-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド等が例示される。

【0027】これら塩基の中でも、アンモニア水、モノエタノールアミン、N-メチルアミノエタノール、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシドは、入手が容易である上に安全性に優れる等の点から好ましく用いられる。

【0028】金属イオンを含まない塩基は1種だけを用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてよい。

【0029】これら金属イオンを含まない塩基とフッ化水素酸との塩は、市販のフッ化水素50~60%濃度のフッ化水素酸に金属イオンを含まない塩基を添加することで製造することができる。このような塩としては、フッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)が最も好ましく用いられる。(a)成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0030】(a)成分の配合量は、本発明剥離液中、0.1~10質量%が好ましく、特には0.2~3質量%である。(a)成分の配合量が多すぎるとCu配線の腐食を生じやすい傾向がみられ、一方、少なすぎると剥離性能が低下しがちとなる。

【0031】(b)成分は水溶性有機溶媒であり、従来から慣用されているものを用いることができる。このような水溶性有機溶媒としては、水や他の配合成分と混和性のある有機溶媒であればよく、具体的にはジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-

10  
-ブロビル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体などが挙げられる。中でも、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドが好ましく用いられるが、剥離処理後の取扱いの容易さから、ジメチルホルムアミドが最も好ましい。(b)成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0032】(b)成分の配合量は、本発明剥離液中、30~80質量%が好ましく、特には40~75質量%である。(c)成分の配合量が多すぎると剥離性能が低下しがちとなり、一方、少なすぎると各種金属への腐食を生じやすくなる。

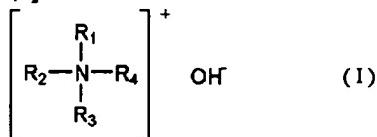
【0033】(c)成分としてのメルカプト基含有防食剤は、配線に用いられる金属原子、特にはA1配線やCu配線に対して腐食を防止し得るものであれば特に限定されるものでないが、メルカプト基に結合する炭素原子のα位、β位の少なくとも一方に、水酸基および/またはカルボキシル基を有する構造の化合物が好ましい。このような化合物として、具体的には1-チオグリセロール、3-(2-アミノフェニルチオ)-2-ヒドロキシプロピルメルカプタン、3-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-ヒドロキシプロピルメルカプタン、2-メルカプトプロピオン酸、および3-メルカプトプロピオン酸等が好ましいものとして挙げられる。中でも1-チオグリセロールが特に好ましく用いられる。本発明ではこのような(c)成分を防食剤として用いることにより、A1、Cu配線の防食性に優れるとともに、防食剤の析出を未然に防ぐことができるという優れた効果を有する。

【0034】(c)成分は1種または2種以上を用いることができる。(c)成分の配合量は、本発明剥離液中0.1~10質量%が好ましく、特には0.2~5質量%である。(c)成分の配合量が少なすぎると特にCu配線に対して腐食を効果的に防止することができないおそれがある。

【0035】(d)成分としての水は、本発明剥離液中の他成分中に必然的に含まれているものであるが、さらに加えてその量を調整する。(d)成分の配合量は、本発明剥離液に含有される他成分の合計配合量の残部である。

【0036】本発明では、(a)成分としてフッ化アンモニウムを用いた場合に限り、(a)～(d)成分に加え、さらに(e)フッ化水素酸と下記一般式(I)

【0037】



【0038】〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、炭素原子数1～4のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す〕で表される第4級アンモニウム水酸化物および／またはアルカノールアミンとの塩を含有し得る。このように(e)成分をさらに配合することにより、Cuに対するダメージを低く抑えたまま、より剥離性を向上させることができる。

【0039】上記一般式(I)で表される第4級アンモニウム水酸化物としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(=TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テラブロピルアンモニウムヒドロキシド、モノメチルトリアルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリプロピルアンモニウムヒドロキシド、(1-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド等が例示される。中でもTMAH、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テラブロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、モノメチルトリアルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド等が、入手が容易である上に安全性に優れる等の点から好ましい。

【0040】上記アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等が挙げられる。中でも、N-メチルエタノールアミンがCu配線に対する防食性の点から特に好ましい。

【0041】(e)成分は1種または2種以上を用いることができる。(e)成分を配合する場合、その配合量は、本発明剥離液中、0.1～10質量%が好ましく、特には0.2～3質量%である。(e)成分の配合量が多すぎるとA1配線の腐食を生じやすい傾向がみられる。

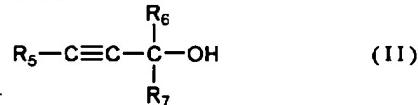
【0042】本発明では、(e)成分を配合する場合、(a)成分としてのフッ化アンモニウムと(e)成分の配合割合を、フッ化アンモニウム：(e)成分=2:8

10～8:2(質量比)とするのが好ましく、より好ましくは3:7～7:3である。フッ化アンモニウムと(e)成分の配合比を上記範囲内とすることにより、金属配線の腐食を効果的に防止することができる。フッ化アンモニウムの配合割合が上記範囲を超えて多い場合は、A1系配線に対し腐食が発生しやすくなり、一方、(e)成分の配合割合が上記範囲を超えて多い場合は、Cu系配線に対し腐食が発生しやすくなる。

【0043】本発明剥離液にはさらに、浸透性向上の点から、任意添加成分として、アセチレンアルコールに対してアルキレンオキシドを付加したアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物を配合してもよい。

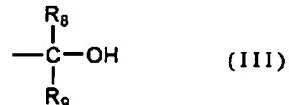
【0044】上記アセチレンアルコールとしては、下記一般式(II)

【0045】



【0046】(ただし、R<sub>5</sub>は水素原子または下記式(I)II)

【0047】



【0048】で表される基を示し；R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基を示す)で表される化合物化合物が好ましく用いられる。

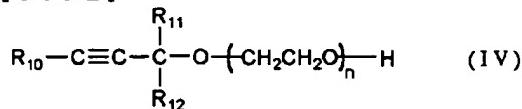
40 【0049】このアセチレンアルコールは、例えば「サーフィノール」、「オルフィン」(以上いずれもAir Product and Chemicals Inc.製)等のシリーズとして市販されており、好適に用いられる。中でもその物性面から「サーフィノール104」、「サーフィノール82」あるいはこれらの混合物が最も好適に用いられる。他に「オルフィンB」、「オルフィンP」、「オルフィンY」等も用いることができる。

【0050】上記アセチレンアルコールに付加されるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドあるいはその混合物が好ましく用いられ

る。

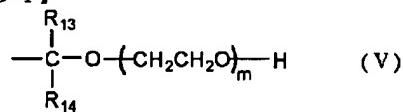
【0051】本発明では、アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物として下記一般式(IV)

【0052】



【0053】(ただし、R<sub>10</sub>は水素原子または下記式(V))

【0054】



【0055】で表される基を示し；R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基を示す)で表される化合物が好ましく用いられる。ここで(n+m)は1～30までの整数を表し、このエチレンオキシドの付加数によって水への溶解性、表面張力等の特性が微妙に変わってくる。

【0056】アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物は、界面活性剤としてそれ自体は公知の物質である。これらは「サーフィノール」(Air Product and Chemicals Inc. 製)のシリーズ、あるいは「アセチレノール」(川研ファインケミカル(株)製)のシリーズ等として市販されており、好適に用いられる。中でもエチレンオキシドの付加数による水への溶解性、表面張力等の特性の変化等を考慮すると、「サーフィノール440」(n+m=3, 5)、「サーフィノール465」(n+m=10)、「サーフィノール485」(n+m=30)、「アセチレノールEL」(n+m=4)、「アセチレノールEH」(n+m=10)、あるいはそれらの混合物が好適に用いられる。特には「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」の混合物が好ましく用いられる。中でも、「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」を2:8~4:6(質量比)の割合で混合したものが特に好適に用いられる。

【0057】このアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物を配合することにより、剥離液自体の浸透性を向上させ、濡れ性を向上させることができる。

【0058】本発明剥離液中にアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物を配合する場合、その配合量は0.05～5質量%程度が好ましく、特には0.1～2質量%程度が好ましい。上記配合量範囲よりも多くなると、気泡の発生が考えられ、濡れ性の向上は飽和しそれ以上加えてもさらなる効果の向上は望めず、一方、上記範囲よりも少ない場合は、求める濡れ性の十分な効果を得るのが難しい。

【0059】本発明剥離液にはさらに、短時間で剥離処

理を行うために、酸性化合物を配合してもよい。このような酸性化合物としては、フッ化水素酸、酢酸、グリコール酸等が挙げられる。これら酸性化合物を配合する場合、その配合量は1質量%程度以下とするのが好ましい。なお、酸性化合物を配合した場合、特にSi系デポジションの剥離性が向上するため、剥離処理短時間化に加え、優れたSi系デポジション剥離効果が得られる。

【0060】本発明のホトレジスト用剥離液は、ネガ型およびポジ型ホトレジストを含めてアルカリ水溶液で現像可能なホトレジストに有利に使用できる。このようなホトレジストとしては、(i)ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、

(ii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、(iii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、および(iv)光により酸を発生する化合物、架橋剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型ホトレジスト等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0061】本発明のホトレジスト用剥離液の使用態様は、ホトリソグラフィー法により得られたホトレジストパターンを形成し、これをマスクとして導電性金属膜や絶縁膜を選択的にエッチングし、微細回路を形成した後、①ホトレジストパターンを剥離する場合と、②エッチング工程後のホトレジストパターンをプラズマアッシング処理し、該プラズマアッシング後の変質膜(ホトレジスト残渣)、金属デポジション等を剥離する場合とに分けられる。

【0062】前者のエッチング工程後のホトレジスト膜を剥離する場合の例として、(I)基板上にホトレジスト層を設ける工程、(II)該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(III)露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(IV)該ホトレジストパターンをマスクとして該基板をエッチングする工程、および(V)エッチング工程後のホトレジストパターンを、上記本発明のホトレジスト用剥離液を用いて基板より剥離する工程を含むホトレジスト剥離方法が挙げられる。

【0063】また、後者のプラズマアッシング処理後の変質膜、金属デポジション等を剥離する場合の例として、(I)基板上にホトレジスト層を設ける工程、(II)該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(III)露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(IV)該ホトレジストパターンをマスクとして該基板をエッチングする工程、(V)ホトレジストパターンをプラズマアッシングする工程、および(VI)プラズマアッシング後のホトレジスト変質膜を、

上記本発明ホトレジスト用剥離液を用いて基板より剥離

する工程を含むホトレジスト剥離方法が挙げられる。

【0064】本発明では、特に、A1配線を有する基板上に形成されたホトレジストの剥離、およびCu配線を有する基板上に形成されたホトレジストの剥離のいずれにおいても、ホトレジスト膜およびアッシング後残渣物（ホトレジスト変質膜、金属デポジション、等）の剥離性、金属配線基板の防食性のいずれにも優れるという特有の効果を有する。

【0065】金属配線としては、アルミニウム（Al）；アルミニウム-ケイ素（Al-Si）、アルミニウム-ケイ素-銅（Al-Si-Cu）等のアルミニウム合金（Al合金）；純チタン（Ti）；チタンナイトライド（TiN）、チタンタングステン（TiW）等のチタン合金（Ti合金）；純銅（Cu）等が挙げられるが、これらに限定されるものでない。

【0066】従来の剥離液では、ホトレジストおよびアッシング後残渣物の両者の剥離性と、A1配線系デバイスとCu配線系デバイスの両者の防食性の両立が困難であったが、本発明では（a）～（d）成分を組み合せることにより、これら効果の両立を達成することができた。さらに、（a）～（d）成分（ただし、（a）成分としてフッ化アンモニウムを使用）に加えて、（e）成分を配合することにより、Cuに対するダメージを低く抑えたまま、より剥離性を向上させることができた。

【0067】上述した後者のホトレジスト剥離方法においては、プラズマアッシング後、基板表面にホトレジスト残渣（ホトレジスト変質膜）や金属膜エッチング時に発生した金属デポジションが残渣物として付着、残存する。これら残渣物を本発明剥離液に接触させて、基板上の残渣物を剥離除去する。プラズマアッシングは本来、ホトレジストパターンを除去する方法であるが、プラズマアッシングによりホトレジストパターンが一部変質膜として残ることが多々あり、このような場合のホトレジスト変質膜の完全な除去に本発明は特に有効である。

【0068】ホトレジスト層の形成、露光、現像、およびエッチング処理は、いずれも慣用的な手段であり、特に限定されない。

【0069】なお、上記（III）の現像工程、（V）または（VI）の剥離工程の後、慣用的に施されている純水や低級アルコール等を用いたリノン処理および乾燥処理を施してもよい。

【0070】剥離処理は通常、浸漬法、シャワー法等により施される。剥離時間は、剥離される十分な時間であればよく、特に限定されるものではないが、通常、1～20分間程度である。

【0071】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り質量%で示す。

【0072】[処理I] SiO<sub>2</sub>層を形成したシリコンウェーハを基板として、該基板上に第1層としてTiN層を、第2層としてAl-Si-Cu層を、第3層としてTiN層を形成し、この上にポジ型ホトレジストであるTDUR-P015PM（東京応化工業（株）製）をスピナーで塗布し、80°Cにて90秒間アリベークを施し、膜厚0.7μmのホトレジスト層を形成した。

【0073】このホトレジスト層をFPA3000EX3（キャノン（株）製）を用いてマスクパターンを介して露光した後、110°Cで90秒間のポストベークを行い、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液にて現像し、幅400nmのライン・アンド・スペースのホトレジストパターンを形成した。次いでドライエッチング処理、さらにプラズマアッシング処理を施した。

【0074】[処理II]シリコンウェーハ上にCu層を設け、その上にプラズマCVDによりSiO<sub>2</sub>層を形成した基板上に、ポジ型ホトレジストであるTDUR-P015PM（東京応化工業（株）製）をスピナーで塗布し、80°Cにて90秒間アリベークを施し、膜厚0.7μmのホトレジスト層を形成した。

【0075】このホトレジスト層をFPA3000EX3（キャノン（株）製）を用いてマスクパターンを介して露光した後、110°Cで90秒間のポストベークを行い、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液にて現像し、直径200nmのホールパターンを形成した。次いでドライエッチング処理、さらにプラズマアッシング処理を施した。

【0076】（実施例1～8、比較例1～5）上記処理IおよびIIの処理済み基板に対して、表1に示すホトレジスト用剥離液に浸漬（25°C、5分間）し、剥離処理を行った。なお、実施例8では浸漬時間1分間とした。剥離処理後、純水でリノン処理した。この時のアッシング後の残渣物の剥離性、金属配線の腐食状況、および防食剤の析出の状態をSEM（走査型電子顕微鏡）を観察することにより評価した。結果を表2に示す。

【0077】なお、アッシング後の残渣物の剥離性、金属配線の腐食の状態、防食剤の析出の状態は、それぞれ以下のようにして評価した。

【0078】ただし、アッシング後の残渣物の剥離性の評価は処理IIで行った。また、金属配線の防食性の評価は、処理IでおもにA1防食性の評価を、処理IIでおもにCu防食性の評価を行った。防食剤の析出の評価はおもに処理IIで行った。

【0079】[アッシング後の残渣物(Cu系デポジション、Si系デポジション)の剥離性]

- ◎： 完全に剥離していた
- ： ほぼ完全に剥離していた
- △： やや残渣が残った
- ×： 多くの残渣が残った

13

## 【0080】[金属配線(A1、Cu)の防食性]

◎：腐食が全く観察されなかった

○：ほとんど腐食が観察されなかった

△：やや腐食が発生していた

×：腐食が発生していた

## 【0081】[防食剤の析出の状態]

\*◎：防食剤の析出が全く観察されなかった

○：防食剤の析出がほとんど観察されなかった

△：防食剤の析出がやや生じていた

×：防食剤が析出していた

## 【0082】

\* 【表1】

|      | ホトレジスト用剥離液(質量%)            |              |             |             |                  |                                      |
|------|----------------------------|--------------|-------------|-------------|------------------|--------------------------------------|
|      | (a)<br>成分                  | (b)<br>成分    | (c)<br>成分   | (d)<br>成分   | (e)<br>成分        | その他の成分                               |
| 実施例1 | NH <sub>4</sub> F<br>(0.5) | DMSO<br>(70) | 防A<br>(2)   | 水<br>(27.5) | —                | —                                    |
| 実施例2 | NH <sub>4</sub> F<br>(2)   | DMSO<br>(60) | 防B<br>(1)   | 水<br>(47)   | —                | —                                    |
| 実施例3 | NH <sub>4</sub> F<br>(1)   | DMF<br>(60)  | 防C<br>(1)   | 水<br>(37.5) | —                | アセチレンジカルボン酸・アルキ<br>レオキシド付加物<br>(0.5) |
| 実施例4 | NH <sub>4</sub> F<br>(0.5) | DMSO<br>(70) | 防D<br>(1)   | 水<br>(28)   | HF/TMAH<br>(0.5) | —                                    |
| 実施例5 | NH <sub>4</sub> F<br>(1.2) | DMSO<br>(50) | 防E<br>(0.5) | 水<br>(45.5) | HF/TPAH<br>(1.8) | アセチレンジカルボン酸・アルキ<br>レオキシド付加物<br>(1)   |
| 実施例6 | NH <sub>4</sub> F<br>(0.6) | DMF<br>(70)  | 防A<br>(1)   | 水<br>(28)   | HF/TMAH<br>(0.4) | —                                    |
| 実施例7 | NH <sub>4</sub> F<br>(0.4) | NMP<br>(70)  | 防A<br>(1)   | 水<br>(28)   | HF/TMAH<br>(0.6) | —                                    |
| 実施例8 | NH <sub>4</sub> F<br>(0.5) | NMP<br>(70)  | 防A<br>(1)   | 水<br>(27.7) | HF/TMAH<br>(0.5) | 酢酸<br>(0.3)                          |
| 比較例1 | NH <sub>4</sub> F<br>(2)   | DMSO<br>(60) | 防X<br>(2)   | 水<br>(36)   | —                | —                                    |
| 比較例2 | NH <sub>4</sub> F<br>(1)   | DMSO<br>(50) | 防Y<br>(1)   | 水<br>(48)   | —                | —                                    |
| 比較例3 | NH <sub>4</sub> F<br>(0.5) | DMSO<br>(75) | 防Z<br>(2)   | 水<br>(22.5) | —                | —                                    |
| 比較例4 | NH <sub>4</sub> F<br>(0.5) | DMSO<br>(70) | 防X<br>(1)   | 水<br>(28)   | HF/TMAH<br>(0.5) | —                                    |
| 比較例5 | NH <sub>4</sub> F<br>(2)   | DMSO<br>(50) | 防X<br>(0.5) | 水<br>(48.5) | HF/TPAH<br>(1)   | —                                    |

【0083】なお、表1に示す各成分は以下のとおりである。

【0084】NH<sub>4</sub>F：フッ化アンモニウム

DMSO：ジメチルスルホキシド

DMF：ジメチルホルムアミド

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

防A：1-チオグリセロール

防B：3-(2-アミノフェニルチオ)-2-ヒドロ  
キシプロピルメルカプタン防C：3-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-ヒド  
ロキシプロピルメルカプタン

防D：2-メルカプトプロピオン酸

※防E：3-メルカプトプロピオン酸

防X：2, 2'-{[(4-メチル-1H-ベンゾト  
リアゾール-1-イル)メチル]イミノ}ビスエタノ  
ル(「IRGAMET 42」)

40 防Y：ピロガロール

防Z：ピロカテコール

HF/TMAH：フッ化水素酸(HF)とテトラメチ  
ルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)との塩HF/TPAH：フッ化水素酸(HF)とテトラプロ  
ピルアンモニウムヒドロキシド(TPAH)との塩

## 【0085】

※ 【表2】

|      | アッシング後の残渣物の剥離性 |           | 金属配線の防食性 |      | 防食剤の析出の状態 |
|------|----------------|-----------|----------|------|-----------|
|      | Cu系デポジション      | Si系デポジション | Cu配線     | A1配線 |           |
| 実施例1 | ○              | ○         | ○        | ○    | ○         |
| 実施例2 | ○              | ○         | ○        | ○    | ○         |
| 実施例3 | ○              | ○         | ○        | ○    | ○         |
| 実施例4 | ○              | ○         | ◎        | ○    | ○         |
| 実施例5 | ○              | ○         | ◎        | ○    | ○         |
| 実施例6 | ○              | ○         | ◎        | ○    | ○         |
| 実施例7 | ○              | ○         | ◎        | ○    | ○         |
| 実施例8 | ○              | ◎         | ◎        | ○    | ○         |
| 比較例1 | ○              | ○         | △        | ○    | ×         |
| 比較例2 | ○              | ○         | ×        | ○    | ○         |
| 比較例3 | ○              | ○         | ×        | ○    | ○         |
| 比較例4 | ○              | ○         | △        | ○    | ×         |
| 比較例5 | ○              | ○         | △        | ○    | ×         |

## 【0086】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、A1およびCu配線、あるいはその他の金属のいずれに対しても腐食を発生せず、かつ、ホトレジスト膜およびアッシング後の残渣物の剥離性に優れるとともに、防食剤\*

\*の析出を生じない、優れたホトレジスト用剥離液が提供される。本発明剥離液を用いて、A1配線を用いたデバイス、Cu配線を用いたデバイスのいずれに対しても有効に腐食防止を行うことが可能となった。

## 【手続補正書】

【提出日】平成15年1月20日(2003.1.20)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b) 水溶性有機媒液、(c) メルカプト基に結合する炭素原子のα位、β位の少なくとも一方に、水酸基および/またはカルボキシル基を有する構造の化合物であるメルカプト基含有防食剤、および(d) 水を含有する、ホトレジスト用剥離液。

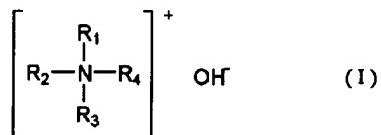
【請求項2】(a) 成分がフッ化アンモニウムである、請求項1記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項3】(b) 成分がジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、およびジメチルスルホキシドの中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1または2記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項4】(c) 成分が1-チオグリセロール、3

- (2-アミノフェニルチオ) - 2-ヒドロキシプロピルメルカプタン、3-(2-ヒドロキシエチルチオ) - 2-ヒドロキシプロピルメルカプタン、2-メルカプトプロピオン酸、および3-メルカプトプロピオン酸の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項5】(a)～(d)成分(ただし、(a)成分がフッ化アンモニウムである)に加え、さらに(e)フッ化水素酸と下記一般式(I)



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、炭素原子数1～4のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す)で表される第4級アンモニウム水酸化物および/またはアルカノールアミンとの塩を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項6】(a)成分と(e)成分の配合割合が

(a) 成分：(e) 成分=2:8~8:2(質量比)である、請求項5記載のホトレジスト用剥離液。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】 (b) 成分の配合量は、本発明剥離液中、30~80質量%が好ましく、特には40~75質量%である。(b) 成分の配合量が多すぎると剥離性能が低下しがちとなり、一方、少なすぎると各種金属への腐食を生じやすくなる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】 (c) 成分としてのメルカプト基含有防食剤は、配線に用いられる金属原子、特にA1配線やCu配線に対して腐食を防止し得るものであれば特に限定されるものでないが、本発明ではメルカプト基に結合する炭素原子のα位、β位の少なくとも一方に、水酸基および/またはカルボキシル基を有する構造の化合物が用いられる。このような化合物として、具体的には1-チオグリセロール、3-(2-アミノフェニルチオ)-2-ヒドロキシプロピルメルカプタン、3-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-ヒドロキシプロピルメルカプタン、2-メルカプトプロピオン酸、および3-メルカプトプロピオン酸等が好ましいものとして挙げられる。

中でも1-チオグリセロールが特に好ましく用いられる。本発明ではこのような(c)成分を防食剤として用いることにより、A1、Cu配線の防食性に優れるとともに、防食剤の析出を未然に防ぐことができるという優れた効果を有する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】 上記一般式(I)で表される第4級アンモニウム水酸化物としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(=TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、モノメチルトリプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリプロピルアンモニウムヒドロキシド、(1-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド等が例示される。中でもTMAH、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、モノメチルトリプロピルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド等が、入手が容易である上に安全性に優れる等の点から好ましい。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-114539

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

---

(51)Int.CI. G03F 7/42  
H01L 21/027

---

(21)Application number : 2001-392290 (71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.2001 (72)Inventor : YOKOI SHIGERU  
WAKIYA KAZUMASA

---

(30)Priority

Priority number : 2001235884 Priority date : 03.08.2001 Priority country : JP

---

## (54) PHOTORESIST REMOVER

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoresist remover excellent in property of preventing corrosion of metal wiring of both Al and Cu, excellent also in power to remove a photoresist film and residue after ashing and causing no precipitation of an anticorrosive.

SOLUTION: The photoresist remover comprises (a) the salt of hydrofluoric acid and a metal ion-free base, (b) a water-soluble organic solvent, (c) a mercapto-containing anticorrosive and (d) water. When ammonium fluoride is used as the component (a), (e) the salt of hydrofluoric acid and a specified quaternary ammonium hydroxide (such as tetramethylammonium hydroxide or tetrapropylammonium hydroxide) and/or an alkanolamine may further be added.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3403187

[Date of registration] 28.02.2003

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) Exfoliation liquid for photoresists containing the salt of a hydrofluoric acid and the base which does not contain a metal ion, (b) water solubility organic solvent, (c) sulphydryl group content anticorrosives, and (d) water.

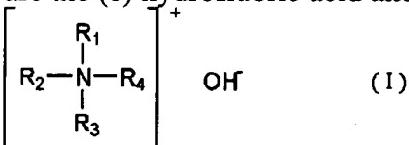
[Claim 2] (a) Exfoliation liquid for photoresists according to claim 1 whose component is ammonium fluoride.

[Claim 3] (b) Exfoliation liquid for photoresists according to claim 1 or 2 whose component is at least one sort chosen from dimethylformamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, and dimethyl sulfoxide.

[Claim 4] (c) Exfoliation liquid for photoresists given in any 1 term of claims 1-3 whose component is the compound of the structure of having a hydroxyl group and/or a carboxyl group at least in one side the alpha position of the carbon atom combined with a sulphydryl group, and like beta.

[Claim 5] (c) Exfoliation liquid for photoresists given in any 1 term of claims 1-4 whose component is at least one sort chosen from 1-thioglycerol, a 3-(2-amino phenylthio)-2-hydroxypropyl mercaptan, a 3-(2-hydroxyethyl thio)-2-hydroxypropyl mercaptan, 2-mercaptopropionic acid, and 3-mercaptopropionic acid.

[Claim 6] (a) It adds to - (d) component (however, the (a) component is ammonium fluoride), and they are the (e) hydrofluoric acid and the following general formula (I) further.



It is the exfoliation liquid for photoresists given in any 1 term containing a salt with the 4th class ammonium hydroxide and/or alkanolamine which are expressed with [R1, R2, R3, and R4 show the alkyl group or hydroxyalkyl radical of the carbon atomic numbers 1-4 independently among a formula, respectively] of claims 1-5.

[Claim 7] (a) the blending ratio of coal of a component and the (e) component -- (a) component: -- the exfoliation liquid for photoresists according to claim 6 which is (e) component =2:8-8:2 (mass ratio).

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the exfoliation liquid for photoresists. It is related with the exfoliation liquid for aluminum, Cu, and the photoresists that are excellent in the detachability of the photoresist film or an ashing residue object while excelling in the anti-corrosiveness of other metal wiring further in more detail. The exfoliation liquid for photoresists of this invention is applied suitable for manufacture of semiconductor devices, such as IC and LSI, or a liquid crystal panel component.

[0002]

[Description of the Prior Art] Semiconductor devices and liquid crystal panel components, such as IC and LSI, After applying a photoresist to homogeneity, carrying out exposure and a development for this alternatively, forming a photoresist pattern, etching alternatively the conductive metal membrane and insulator layer by which CVD vacuum evaporationo was carried out [ above-mentioned ] by using this pattern as a mask and forming a detailed circuit on insulator layers, such as a conductive metal membrane formed of CVD vacuum evaporationo etc. on substrates, such as a silicon wafer, and SiO<sub>2</sub> film, exfoliation liquid removes an unnecessary photoresist layer and it is manufactured. Various organic system exfoliation liquid was conventionally used for this unnecessary photoresist layer removal from the point of safety and detachability.

[0003] As the metal membrane by which CVD vacuum evaporationo was carried out [ above-mentioned ] here \*\*, aluminum (aluminum); Aluminum-silicon (aluminum-Si), Aluminium alloy (aluminum alloy); titanium (Ti), such as aluminum-copper (aluminum-Cu) and aluminum-silicon-copper (aluminum-Si-Cu); Titanium night RAIDO (TiN), Titanium alloys, such as a titanium tungsten (TiW) (Ti alloy); a tantalum (Ta), tantalum nitride (TaN), a tungsten (W), a nitriding tungsten (WN), copper (Cu), etc. are used, and these are formed on a substrate in monolayer - two or more layers. It is in the situation that both aluminum wiring system devices, such as aluminum and aluminum alloy, and Cu wiring system device especially live together in recent years, and the requests of providing the metal wiring corrosion prevention of these both device with one exfoliation liquid for photoresists are mounting.

[0004] Furthermore, in connection with the densification of an integrated circuit in recent years, the dry etching in which detailed etching of high density is more possible is in use. Moreover, plasma ashing is performed on the occasion of the unnecessary photoresist layer removal after etching. By these etching and ashing processing, the deterioration film residue serves as corniform as a sidewall, and it remains, or the residue object of the other component origin adheres to a flank, a pars basilaris ossis occipitalis, etc. of a pattern, and it remains. Moreover, when a pattern is formed with the substrate which has the interlayer insulation film and low dielectric film of Si system, a residue object may be formed in the opening periphery of a pattern hole as Si system deposition. Furthermore, when deleting the metal membrane at the time of etching, metal deposition will occur. Thus, if various residue objects arise and these are not removed completely, problems, such as causing the fall of the yield of semi-conductor manufacture, will be produced.

[0005] especially, in much more high integration of the latest substrate, and densification, it will become severe [ one layer of condition nearby of etching and ashing ], and the demand to the anti-corrosiveness of metal wiring, the detachability of a residue object, etc. is also markedly boiled compared with the former, and is high.

[0006] It is in such a situation and what uses an amine as a principal component, and the thing which uses a hydrofluoric acid as a principal component are used today as exfoliation liquid of the residue object after the photoresist which can respond to each above-mentioned demand, or ashing. Especially the thing that uses a hydrofluoric acid as a principal component especially is excellent in the detachability of the residue object after ashing.

[0007] As exfoliation liquid which uses a hydrofluoric acid as a principal component, the exfoliation liquid constituent for the salt of a hydrofluoric acid and the base which does not contain a metal, a water-soluble organic solvent and water, and the resists whose pH anticorrosives are further contained by request and is 5-8 (JP,9-197681,A), quarternary ammonium salt, the fluorine compound, the semiconductor device cleaning agent (JP,7-201794,A) that contains a water-soluble organic solvent further are proposed, for example.

[0008] However, in the point of detachability and anti-corrosiveness, although the exfoliation liquid constituent for resists of JP,9-197681,A does fixed effectiveness so to the semiconductor device using aluminum wiring, by the time it acquires the effectiveness which may fully be satisfied in the point of anti-corrosiveness to the device using Cu wiring, it will not have resulted.

[0009] Moreover, although the example which used tetramethyl ammonium formate and TORIMECHIRU (2-hydroxyethyl) ammonium salt as quarternary ammonium salt is shown by the cleaning agent of JP,7-201794,A, and the corrosion of Cu wiring is mitigable to some extent when these are used, there is fault that the detachability of the metal deposition (residue object) of Cu system is not enough.

[0010] in order to inhibit the corrosion of Cu wiring, the penetrant remover which blended the corrosion inhibitor of a sulfur-containing yellow system is also proposed -- \*\*\*\* (JP,2000-273663,A) -- when the penetrant remover of a publication is used for this official report, about the detachability of the metal deposition (residue object) of Cu system, it is not enough.

[0011] Thus, by the time it may fully be satisfied with the conventional exfoliation liquid for photoresists of both detachability and both metallic corrosion prevention, it will not have resulted. As the reason, in the exfoliation liquid for photoresists, there is relation of a trade-off to detachability ability and the corrosion suppression engine performance, and if one side is thought as important, the problem that it is obtained and lost will be mentioned [ colander / sacrifice fake ] in the engine performance of another side. especially -- current -- super- -- a detailed-ized process -- setting -- the detachability of the photoresist film and the residue object after ashing -- the former -- furthermore, it is necessary to fully raise, therefore the corrosion prevention effectiveness still higher than that of metal wiring is searched for. What used especially aluminum wiring (metal wiring which uses aluminum as a principal component, such as aluminum and aluminum alloy) recently, although Cu wiring (metal wiring which uses Cu as a principal component) was used, there are two kinds of devices, and the corrosion prevention to these both device provides with one exfoliation liquid -- demand of preventing corrosion effectively also to other metals which exist on a device further in addition to \*\*\*\*\* is also added, and much more improvement is desired in a photoresist and the exfoliation effectiveness of the residue object after ashing, and the corrosion prevention of metal wiring.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the exfoliation liquid for photoresists which was made in view of the above-mentioned situation, and did not generate corrosion to any of aluminum and Cu wiring, or other metals in the latest detailed-izing, the multilayered semiconductor, and a photolithography techniques used for formation of a liquid crystal display component, and was excellent in the detachability of the photoresist film and the residue film after ashing.

[0013]

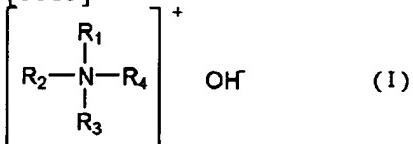
[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, this

P/H  
5/8

invention relates to the salt of the (a) hydrofluoric acid and the base which does not contain a metal ion, (b) water solubility organic solvent, (c) sulphydryl group content anticorrosives, and the exfoliation liquid for photoresists containing (d) water.

[0014] Moreover, it adds to the - (d) component (however, the (a) component is ammonium fluoride) (above-mentioned [ a ]), and this invention is the (e) hydrofluoric acid and the following general formula (I) further.

[0015]



[0016] It is related with the exfoliation liquid for photoresists containing a salt with the 4th class ammonium hydroxide and/or alkanolamine which are expressed with [R1, R2, R3, and R4 show the alkyl group or hydroxyalkyl radical of the carbon atomic numbers 1-4 independently among a formula, respectively].

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in full detail.

[0018] In this invention, the (a) component is the salt of a hydrofluoric acid and the base which does not contain a metal ion. Here, as a base which does not contain a metal ion, organic amines, such as fatty amine of hydroxylamines, the 1st class, the 2nd class, or the 3rd class, an alicyclic amine, aromatic amine, and heterocyclic amine, aqueous ammonia, the 4th class ammonium hydroxide of low-grade alkyl, etc. are used preferably.

[0019] As hydroxylamines, hydroxylamine ( $NH_2OH$ ), N-methyl hydroxylamine, N, and N-dimethyl hydroxylamine, N, and N-diethylhydroxylamine etc. is specifically illustrated.

[0020] As the 1st class fatty amine, monoethanolamine, ethylenediamine, 2-(2-aminoethyl amino) ethanol, etc. are specifically illustrated.

[0021] As the 2nd class fatty amine, diethanolamine, N-methylamino ethanol, a dipropyl amine, 2-ethylamino ethanol, etc. are specifically illustrated.

[0022] As the 3rd class fatty amine, dimethylamino ethanol, ethyl diethanolamine, etc. are specifically illustrated.

[0023] As an alicyclic amine, cyclohexylamine, dicyclohexylamine, etc. are specifically illustrated.

[0024] As aromatic amine, benzylamine, dibenzylamine, N-methylbenzyl amine, etc. are specifically illustrated.

[0025] As heterocyclic amine, a pyrrole, a pyrrolidine, a pyrrolidone, a pyridine, a morpholine, pyrazine, a piperidine, N-hydroxyethyl piperidine, oxazole, a thiazole, etc. are specifically illustrated.

[0026] As the 4th class ammonium hydroxide of low-grade alkyl, tetramethylammonium hydroxide (= TMAH), tetraethylammonium hydroxide, tetrapropylammonium hydroxide, trimethyl ethylammonium hydroxide, trimethylammonium (2-hydroxyethyl) hydroxide, triethyl (2-hydroxyethyl) ammonium hydroxide, TORIPURO (2-hydroxyethyl) pill ammonium hydroxide, trimethylammonium (1-hydroxypropyl) hydroxide, etc. are specifically illustrated.

[0027] Also in these bases, aqueous ammonia, monoethanolamine, N-methylamino ethanol, tetramethylammonium hydroxide, and trimethylammonium (2-hydroxyethyl) hydroxide are preferably used for the top where acquisition is easy from points, such as excelling in safety.

[0028] The base which does not contain a metal ion may use only one sort, or may use it combining two or more sorts.

[0029] The salt of the base and hydrofluoric acid which do not contain these metal ions can be manufactured by adding the base which does not contain a metal ion in the hydrofluoric acid of commercial 50 - 60% concentration of hydrogen fluoride. As such a salt, ammonium fluoride ( $NH_4F$ ) is used most preferably. (a) A component can use one sort or two sorts or more.

[0030] (a) The loadings of a component have desirable inside of this invention exfoliation liquid, 0.1 - }

10 mass %, and it is 0.2 to 3 mass % especially. (a) If there are too many loadings of a component, the inclination which is easy to produce the corrosion of Cu wiring will be seen, and on the other hand, if too few, detachability ability will be falling.

[0031] (b) A component is a water-soluble organic solvent and can use what is commonly used from the former. That what is necessary is just an organic solvent with water, other combination components, and a miscibility as such a water-soluble organic solvent Specifically Sulfoxides; dimethyl sulfones, such as dimethyl sulfoxide, Sulfones, such as diethyl sulfone, a screw (2-hydroxyethyl) sulfone, and a tetramethylen sulfone; N,N-dimethylformamide, N-methyl formamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl acetamide, Amides, such as N and N-diethyl acetamide; A N-methyl-2-pyrrolidone, An N-ethyl-2-pyrrolidone, an N-propyl-2-pyrrolidone, an N-hydroxymethyl-2-pyrrolidone, Lactams, such as an N-hydroxyethyl-2-pyrrolidone; 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, Imidazolidinone, such as 1, 3-diethyl-2-imidazolidinone, 1, and 3-diisopropyl-2-imidazolidinone; Ethylene glycol, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, a diethylene glycol, The diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, The diethylene-glycol monobutyl ether, propylene glycol monomethyl ether, Polyhydric alcohol, such as the propylene glycol monoethyl ether, the propylene glycol monopropyl ether, and the propylene glycol monobutyl ether, the derivative of those, etc. are mentioned. Although dimethylformamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, and dimethyl sulfoxide are used preferably especially, the ease of the handling after exfoliation processing to dimethylformamide is the most desirable. (b) A component can use one sort or two sorts or more.

[0032] (b) The loadings of a component have desirable inside of this invention exfoliation liquid, 30 - 80 mass %, and it is 40 to 75 mass % especially. (c) If there are too many loadings of a component, detachability ability will be falling, and on the other hand, if too few, it will become easy to produce the corrosion to various metals.

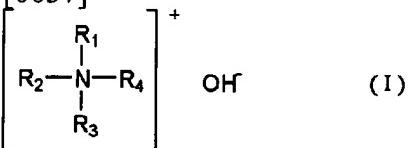
[0033] (c) Although the sulphydryl group content anticorrosives as a component are not limited especially if corrosion can be prevented to the metal atom used for wiring especially aluminum wiring, or Cu wiring, its compound of the structure of having a hydroxyl group and/or a carboxyl group at least in one side the alpha position of the carbon atom combined with a sulphydryl group and like beta is desirable. As such a compound, 1-thioglycerol, a 3-(2-amino phenylthio)-2-hydroxypropyl mercaptan, a 3-(2-hydroxyethyl thio)-2-hydroxypropyl mercaptan, 2-mercaptopropionic acid, 3-mercaptopropionic acid, etc. are specifically mentioned as a desirable thing. 1-thioglycerol is used especially preferably. In this invention, while excelling in the anti-corrosiveness of aluminum and Cu wiring by using such a (c) component as anticorrosives, it has the outstanding effectiveness that a deposit of anticorrosives can be prevented.

[0034] (c) A component can use one sort or two sorts or more. (c) The loadings of a component have desirable 0.1 in this invention exfoliation liquid - 10 mass %, and it is 0.2 to 5 mass % especially. (c) Especially when there are too few loadings of a component, there is a possibility that corrosion cannot be effectively prevented to Cu wiring.

[0035] (d) Although the water as a component is inevitably contained in the other components in this invention exfoliation liquid, in addition, it adjusts the amount further. (d) Contain the loadings of a component in this invention exfoliation liquid, and also they are the remainder of the sum total loadings of a component.

[0036] In this invention, when ammonium fluoride is used as a (a) component, it restricts, and it adds to (a) - (d) component, and they are the (e) hydrofluoric acid and the following general formula (I) further.

[0037]



[0038] A salt with the 4th class ammonium hydroxide and/or alkanolamine which are expressed with

[R1, R2, R3, and R4 show the alkyl group or hydroxyalkyl radical of the carbon atomic numbers 1-4 independently among a formula, respectively] may be contained. Thus, detachability can be raised more, stopping the damage to Cu low by blending the (e) component further.

[0039] As the 4th class ammonium hydroxide expressed with the above-mentioned general formula (I) Specifically Tetramethylammonium hydroxide (=TMAH), Tetraethylammonium hydroxide, tetrapropylammonium hydroxide, Tetrabutylammonium hydroxide, monomethyl triple ammonium hydroxide, Trimethyl ethylammonium hydroxide, trimethylammonium (2-hydroxyethyl) hydroxide, (2-hydroxyethyl) Triethyl ammonium hydroxide, TORIPURO (2-hydroxyethyl) pill ammonium hydroxide, trimethylammonium (1-hydroxypropyl) hydroxide, etc. are illustrated. TMAH, tetraethylammonium hydroxide, tetrapropylammonium hydroxide, tetrabutylammonium hydroxide, monomethyl triple ammonium hydroxide, trimethylammonium (2-hydroxyethyl) hydroxide, etc. are desirable from points, like acquisition is excellent in safety in an easy top especially.

[0040] As the above-mentioned alkanolamine, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, 2-(2-aminoethoxy) ethanol, N, and N-dimethyl ETARU amine, N,N-diethylethanolamine, N,N-dibutylethanolamine, N-methylethanol amine, N-ethyl ethanolamine, N-butyl ethanolamine, N-methyldiethanolamine, monoisopropanolamine, diisopropanolamine, tri-isopropanolamine, etc. are mentioned. Especially, N-methylethanol amine is desirable especially from the point of the anti-corrosiveness to Cu wiring.

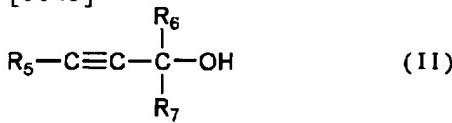
[0041] (e) A component can use one sort or two sorts or more. (e) When blending a component, the loadings have desirable inside of this invention exfoliation liquid, 0.1 - 10 mass %, and it is 0.2 to 3 mass % especially. (e) If there are too many loadings of a component, the inclination which is easy to produce the corrosion of aluminum wiring will be seen.

[0042] In this invention, when blending the (e) component, it is 3:7-7:3 preferably [ setting the ammonium fluoride as a (a) component, and the blending ratio of coal of the (e) component to ammonium fluoride:(e) component =2:8-8:2 (mass ratio) ], and more preferably. By considering as above-mentioned [ the compounding ratio of ammonium fluoride and the (e) component ] within the limits, the corrosion of metal wiring can be prevented effectively. Across the above-mentioned range, the blending ratio of coal of ammonium fluoride becomes easy to generate corrosion to aluminum system wiring, when many, and across the above-mentioned range, the blending ratio of coal of the (e) component becomes easy to generate corrosion on the other hand to Cu system wiring, when many.

[0043] The acetylene alcohol alkylene oxide addition product which added alkylene oxide to acetylene alcohol as an arbitration addition component may be further blended with this invention exfoliation liquid from the point of the improvement in permeability.

[0044] As the above-mentioned acetylene alcohol, it is the following general formula (II).

[0045]



[0046] (However, R5 a hydrogen atom or the following type (III))

[0047]



[0048] the radical come out of and expressed -- being shown --;R6, and R7, R8 and R9 -- respectively -- independent -- the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon atomic numbers 1-6 -- being shown -- the compound compound expressed is used preferably.

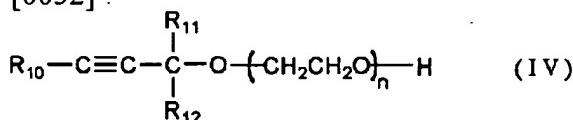
[0049] This acetylene alcohol is marketed as series, such as "SAFI Norian" and "ORUFIN" (all are the products made from Air Product and Chemicals Inc. above), and is used suitably. "SAFI Norian 104",

"SAFI Norians 82", or such mixture are most suitably used from the physical-properties side especially. "ORUFINB", "ORUFINP", "ORUFINY", etc. can be used for others.

[0050] As alkylene oxide added to the above-mentioned acetylene alcohol, ethylene oxide, propylene oxide, or its mixture is used preferably.

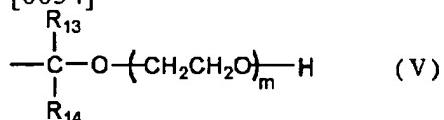
[0051] At this invention, it is the following general formula (IV) as an acetylene alcohol alkylene oxide addition product.

[0052]



[0053] (However, R10 a hydrogen atom or the following type (V))

[0054]



[0055] the radical come out of and expressed -- being shown --;R11, and R12, R13 and R14 -- respectively -- independent -- the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon atomic numbers 1-6 -- being shown -- the compound expressed is used preferably. (n+m) expresses the integer to 1-30, and changes properties, such as solubility to water, and surface tension, delicately with the number of addition of this ethylene oxide here.

[0056] An acetylene alcohol alkylene oxide addition product is the well-known matter in itself as a surfactant. These are marketed as the series of "SAFI Norian" (product made from Air Product and Chemicals Inc.), or series of "ASECHIRE Norian" (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make), and are used suitably. If change of properties, such as solubility to the water by the number of addition of ethylene oxide and surface tension, etc. is taken into consideration especially, "SAFI Norian 440" (n+m=3.5), "SAFI Norian 465" (n+m=10), "SAFI Norian 485" (n+m=30), "ASECHIRE Norian EL" (n+m=4), "ASECHIRE Norians EH" (n+m=10), or those mixture will be used suitably. The mixture of "ASECHIRE Norian EL" and "ASECHIRE Norian EH" is used especially preferably. What mixed "ASECHIRE Norian EL" and "ASECHIRE Norian EH" at a rate of 2:8-4:6 (mass ratio) is used especially suitably.

[0057] By blending this acetylene alcohol alkylene oxide addition product, the permeability of exfoliation liquid itself can be raised and wettability can be raised.

[0058] When blending an acetylene alcohol alkylene oxide addition product into this invention exfoliation liquid, the loadings have desirable 0.05 - 5 mass % extent, and its 0.1 - 2 mass % extent is especially desirable. When it increases more than the above-mentioned loadings range, it is difficult to be able to consider generating of air bubbles, to be unable to desire improvement in the further effectiveness, even if wettability improvement is saturated and it adds it more than it, but to, acquire wettability sufficient effectiveness to search for on the other hand, when fewer than the above-mentioned range.

[0059] Further, in order to perform exfoliation processing for a short time, an acid compound may be blended with this invention exfoliation liquid. As such an acid compound, a hydrofluoric acid, an acetic acid, a glycolic acid, etc. are mentioned. When blending these acidity compound, as for the loadings, it is desirable to carry out to below 1 mass % extent. In addition, since the detachability of Si system deposition improves especially when an acid compound is blended, in addition to the formation of an exfoliation processing short time, the outstanding Si system deposition exfoliation effectiveness is acquired.

[0060] The exfoliation liquid for photoresists of this invention can be used in an alkali water solution in favor of the photoresist in which development is possible including a negative mold and a positive type

photoresist. The positive type photoresist which contains the (i) naphthoquinonediazide compound and novolak resin as such a photoresist, (ii) The positive type photoresist containing the compound which generates an acid by exposure, the compound with which it decomposes an acid and the solubility over an alkali water solution increases, and alkali fusibility resin, The compound which generates an acid by exposure, the positive type photoresist containing the alkali fusibility resin which has the radical on which an acid decomposes into and the solubility over an alkali water solution increases, (iii) And although the negative-mold photoresist containing the compound, the cross linking agent, and alkali fusibility resin which generate an acid by (iv) light etc. is mentioned, it is not limited to these.

[0061] After forming the photoresist pattern obtained by the photolithography method, etching a conductive metal membrane and an insulator layer alternatively by making this into a mask and forming a detailed circuit, the use mode of the exfoliation liquid for photoresists of this invention is divided, when exfoliating \*\* photoresist pattern, and when carrying out plasma ashing processing of the photoresist pattern after \*\* etching process and exfoliating the deterioration film after this plasma ashing (photoresist residue), metal deposition, etc.

[0062] As an example in the case of exfoliating, the photoresist film after the former etching process (I) The process which prepares a photoresist layer on a substrate, the process which exposes (II) this photoresist layer alternatively, The process which develops the photoresist layer after exposure and prepares a photoresist pattern, (III) (IV) The photoresist exfoliation approach including the process which exfoliates from a substrate the photoresist pattern after the process which etches this substrate by using this photoresist pattern as a mask, and (V) etching process using the exfoliation liquid for photoresists of above-mentioned this invention is mentioned.

[0063] moreover, the deterioration film after the latter plasma ashing processing, metal deposition, etc. as an example in the case of exfoliating (I) The process which prepares a photoresist layer on a substrate, the process which exposes (II) this photoresist layer alternatively, The process which develops the photoresist layer after exposure and prepares a photoresist pattern, (III) (IV) The process which etches this substrate by using this photoresist pattern as a mask, (V) The photoresist exfoliation approach including the process which exfoliates from a substrate the process which carries out plasma ashing of the photoresist pattern, and the photoresist deterioration film after (VI) plasma ashing using the above-mentioned exfoliation liquid for this invention photoresists is mentioned.

[0064] Especially in this invention, it has the characteristic effectiveness of being excellent in both the detachability of the photoresist film and the residue object after ashing, and the anti-corrosiveness of a metal wiring substrate (photoresist deterioration film, metal deposition, etc.), also in any of exfoliation of the photoresist formed on the substrate which has aluminum wiring, and exfoliation of the photoresist formed on the substrate which has Cu wiring.

[0065] a metal -- wiring -- \*\*\*\*\* -- aluminum -- ( -- aluminum -- ) --; -- aluminum - silicon (aluminum-Si) -- aluminum - silicon - copper (aluminum-Si-Cu) -- etc. -- an aluminium alloy (aluminum alloy) --; -- pure -- titanium -- ( -- Ti -- ) --; -- titanium -- a night -- RAIDO (TiN) -- titanium -- a tungsten (TiW) -- etc. -- a titanium alloy (Ti alloy) --; -- a pure copper -- ( -- Cu -- ) -- etc. -- mentioning -- having -- although -- these -- limiting -- having -- a thing -- it is not .

[0066] With conventional exfoliation liquid, although coexistence of the detachability of both photoresist and residue object after ashing and the anti-corrosiveness of both aluminum wiring system device and Cu wiring system device was difficult, in this invention, coexistence of these effectiveness was able to be attained by combining (a) - (d) component. furthermore, (a) - (d) component (ammonium fluoride as [ However ] a (a) component use) -- in addition, detachability was able to be raised more, stopping the damage to Cu low by blending the (e) component.

[0067] In the latter photoresist exfoliation approach mentioned above, the metal deposition generated on the substrate front face at the time of photoresist residue (photoresist deterioration film) or metal membrane etching adheres and remains as a residue object after plasma ashing. These residue object is contacted in this invention exfoliation liquid, and exfoliation removal of the residue object on a substrate is carried out. Although plasma ashing is originally the approach of removing a photoresist pattern, a part of photoresist pattern sometimes remains plentifully as deterioration film by plasma ashing, and

especially this invention is effective in perfect removal of the photoresist deterioration film in such a case.

[0068] Each of formation of a photoresist layer, exposure, development, and etching processings is idiomatic means, and is not limited especially.

[0069] In addition, the rinse processing and desiccation processing using pure water, lower alcohol, etc. which are given idiomatically may be performed after the exfoliation process of the development process of the above (III), (V), or (VI).

[0070] Exfoliation processing is usually performed by dip coating, the shower method, etc. That what is necessary is just exfoliating sufficient time amount, although exfoliation time amount is not limited especially, it is usually a 1 - 20-minute about room.

[0071]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples. In addition, unless it mentions specially, mass % shows loadings.

[0072] On this substrate, as the 1st layer, the aluminum-Si-Cu layer was formed as the 2nd layer, the TiN layer was formed for the TiN layer as the 3rd layer, TDUR-P015PM (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) which is a positive type photoresist was applied with the spinner, prebaking was given for 90 seconds at 80 degrees C, and the photoresist layer of 0.7 micrometers of thickness was formed on this by using as a substrate the silicon wafer in which it formed [Processing I] SiO two-layer.

[0073] After exposing this photoresist layer through a mask pattern using FPA3000EX3 (product made from Canon), postbake for 90 seconds was performed at 110 degrees C, negatives were developed in the 2.38 mass % tetramethylammonium hydroxide (TMAH) water solution, and the photoresist pattern of Rhine - and - tooth space with a width of face of 400nm was formed. Subsequently, plasma ashing processing was performed to dry etching processing and a pan.

[0074] Cu layer was prepared on [Processing II] silicon wafer, on the substrate which formed SiO two-layer by plasma CVD on it, TDUR-P015PM (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) which is a positive type photoresist was applied with the spinner, prebaking was given for 90 seconds at 80 degrees C, and the photoresist layer of 0.7 micrometers of thickness was formed.

[0075] After exposing this photoresist layer through a mask pattern using FPA3000EX3 (product made from Canon), postbake for 90 seconds was performed at 110 degrees C, negatives were developed in the 2.38 mass % tetramethylammonium hydroxide (TMAH) water solution, and the hole pattern with a diameter of 200nm was formed. Subsequently, plasma ashing processing was performed to dry etching processing and a pan.

[0076] (Examples 1-8, examples 1-5 of a comparison) It was immersed in the exfoliation liquid for photoresists shown in Table 1 to the processed substrate of the above-mentioned processings I and II (for 25 degrees C and 5 minutes), and exfoliation processing was performed. In addition, in the example 8, it considered as for [ immersion time amount ] 1 minute. Rinse processing was carried out with pure water after exfoliation processing. The detachability of the residue object after ashing at this time, the corrosion situation of metal wiring, and the condition of a deposit of ant corrosives were evaluated by observing SEM (scanning electron microscope). A result is shown in Table 2.

[0077] In addition, the detachability of the residue object after ashing, the condition of the corrosion of metal wiring, and the condition of a deposit of ant corrosives are the followings, respectively, and were made and evaluated.

[0078] However, evaluation of the detachability of the residue object after ashing was performed by Processing II. Moreover, evaluation of the anti-corrosiveness of metal wiring evaluated aluminum anti-corrosiveness by Processing I, and mainly evaluated Cu anti-corrosiveness by Processing II. Evaluation of a deposit of ant corrosives was mainly performed by Processing II.

[0079] [Detachability of the residue object after ashing (Cu system deposition, Si system deposition)]

O : O which had exfoliated completely: \*\* which had exfoliated nearly completely: x in which residue remained a little: Much residue remained. [0080] [Anti-corrosiveness of metal wiring (aluminum, Cu)]

O : O by which corrosion was not observed at all: \*\* by which corrosion was hardly observed: x which corrosion had generated a little: Corrosion had occurred. [0081] [The condition of a deposit of

## anticorrosives]

O : O by which a deposit of anticorrosives was not observed at all: \*\* by which a deposit of anticorrosives was hardly observed: x which the deposit of anticorrosives had produced a little: Anticorrosives deposited. [0082]

[Table 1]

|       | ホトレジスト用剥離液(質量%)            |              |             |             |                  |                                     |
|-------|----------------------------|--------------|-------------|-------------|------------------|-------------------------------------|
|       | (a)<br>成分                  | (b)<br>成分    | (c)<br>成分   | (d)<br>成分   | (e)<br>成分        | その他の成分                              |
| 実施例 1 | NH <sub>4</sub> F<br>(0.5) | DMSO<br>(70) | 防A<br>(2)   | 水<br>(27.5) | —                | —                                   |
| 実施例 2 | NH <sub>4</sub> F<br>(2)   | DMSO<br>(50) | 防B<br>(1)   | 水<br>(47)   | —                | —                                   |
| 実施例 3 | NH <sub>4</sub> F<br>(1)   | DMF<br>(60)  | 防C<br>(1)   | 水<br>(37.5) | —                | アセチレンアルコール・アルキ<br>レオキシド付加物<br>(0.5) |
| 実施例 4 | NH <sub>4</sub> F<br>(0.5) | DMSO<br>(70) | 防D<br>(1)   | 水<br>(28)   | HF/TMAH<br>(0.5) | —                                   |
| 実施例 5 | NH <sub>4</sub> F<br>(1.2) | DMSO<br>(50) | 防E<br>(0.5) | 水<br>(45.5) | HF/TPAH<br>(1.8) | アセチレンアルコール・アルキ<br>レオキシド付加物<br>(1)   |
| 実施例 6 | NH <sub>4</sub> F<br>(0.6) | DMF<br>(70)  | 防A<br>(1)   | 水<br>(28)   | HF/TMAH<br>(0.4) | —                                   |
| 実施例 7 | NH <sub>4</sub> F<br>(0.4) | NMP<br>(70)  | 防A<br>(1)   | 水<br>(28)   | HF/TMAH<br>(0.6) | —                                   |
| 実施例 8 | NH <sub>4</sub> F<br>(0.5) | NMP<br>(70)  | 防A<br>(1)   | 水<br>(27.7) | HF/TMAH<br>(0.5) | 酢酸<br>(0.3)                         |
| 比較例 1 | NH <sub>4</sub> F<br>(2)   | DMSO<br>(60) | 防X<br>(2)   | 水<br>(36)   | —                | —                                   |
| 比較例 2 | NH <sub>4</sub> F<br>(1)   | DMSO<br>(50) | 防Y<br>(1)   | 水<br>(48)   | —                | —                                   |
| 比較例 3 | NH <sub>4</sub> F<br>(0.5) | DMSO<br>(75) | 防Z<br>(2)   | 水<br>(22.5) | —                | —                                   |
| 比較例 4 | NH <sub>4</sub> F<br>(0.5) | DMSO<br>(70) | 防X<br>(1)   | 水<br>(28)   | HF/TMAH<br>(0.5) | —                                   |
| 比較例 5 | NH <sub>4</sub> F<br>(2)   | DMSO<br>(50) | 防X<br>(0.5) | 水<br>(48.5) | HF/TPAH<br>(1)   | —                                   |

[0083] In addition, each component shown in Table 1 is as follows.

[0084] NH<sub>4</sub>F : Ammonium fluoride DMSO : dimethyl sulfoxide DMF: Dimethylformamide NMP: N-methyl-2-pyrrolidone\*\*A: 1-thioglycerol \*\*B: 3-(2-amino phenylthio)-2-hydroxypropyl mercaptan \*\*C : 3- (2-hydroxyethyl thio)-2-hydroxypropyl mercaptan \*\* D: 2-mercaptopropionic acid \*\*E: 3-mercaptopropionic acid \*\* X: 2 and 2'-{[(4-methyl-1H-benzotriazol-1-IRU) Methyl] Imino} bis-ethanol "IRGAMET 42"

\*\*Y: Pyrogallol \*\*Z: Pyrocatechol HF / TMAH: Salt HF / TPAH of a hydrofluoric acid (HF) and tetramethylammonium hydroxide (TMAH): Salt of a hydrofluoric acid (HF) and tetrapropylammonium hydroxide (TPAH) [0085]

[Table 2]

|       | アッシング後の残渣物の剥離性 |           | 金属配線の防食性 |      | 防食剤の析出の状態 |
|-------|----------------|-----------|----------|------|-----------|
|       | Cu系デポジション      | Si系デポジション | Cu配線     | Al配線 |           |
| 実施例 1 | ○              | ○         | ○        | ○    | ○         |
| 実施例 2 | ○              | ○         | ○        | ○    | ○         |
| 実施例 3 | ○              | ○         | ○        | ○    | ○         |
| 実施例 4 | ○              | ○         | ◎        | ○    | ○         |
| 実施例 5 | ○              | ○         | ◎        | ○    | ○         |
| 実施例 6 | ○              | ○         | ◎        | ○    | ○         |
| 実施例 7 | ○              | ○         | ◎        | ○    | ○         |
| 実施例 8 | ○              | ◎         | ◎        | ○    | ○         |
| 比較例 1 | ○              | ○         | △        | ○    | ×         |
| 比較例 2 | ○              | ○         | ×        | ○    | ○         |
| 比較例 3 | ○              | ○         | ×        | ○    | ○         |
| 比較例 4 | ○              | ○         | △        | ○    | ×         |
| 比較例 5 | ○              | ○         | △        | ○    | ×         |

[0086]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, the outstanding exfoliation liquid for photoresists which according to this invention does not produce a deposit of anticorrosives while not generating corrosion to any of aluminum and Cu wiring, or other metals and excelling in the detachability of the photoresist film and the residue object after ashing is offered. It became possible using this invention exfoliation liquid to perform corrosion prevention effectively also to any of the device using aluminum wiring, and the device using Cu wiring.

---

[Translation done.]